ORSAY
Série A
N° 289

DIFFUSION DANS LE SYSTEME URANIUM-PLUTONIUM ET AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM EPSILON

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro A O 1731

DUPUY Michel

Soutenue le 8 juillet 1967 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

devant le Jury :

MM. GUINIER Président
LACOMBE, CHEMLA) Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIV. LEIDEN BIBL.

MÉTALLURGIE. — *Diffusion chimique dans le système plutonium-uranium.* Note (*) de MM. **Michel Dupuy** et **Daniel Calais**, présentée par M. Francis Perrin.

Les coefficients de diffusion chimique D relatifs au système uranium-plutonium obéissent à une loi d'Arrhenius

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

pour des concentrations en plutonium inférieures à 17,5 % et des températures allant de 400 à 540°C. D_0, facteur de fréquence, varie de 0,15 à $2,5.10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$ et Q, énergie d'activation, de 13 à 20 kcal/mole.

Les couples de diffusion constitués par de l'uranium électrolytique et un alliage biphasé (uranium α saturé en plutonium et phase ζ saturée en uranium) à 17,5 % de plutonium sont préparés par recuit sous vide (400°C, 1 h) dans une petite presse qui applique à froid une pression d'environ 50 kg/mm² (1).

Le recuit de diffusion des couples ainsi soudés est effectué en ampoules de pyrex scellées sous atmosphère d'argon. Les températures sont comprises entre 400 et 550°C et les durées varient de 1 à 3 mois.

Les échantillons sont ensuite sectionnés perpendiculairement à l'interface, polis mécaniquement, décontaminés et recouverts d'une fine pellicule de formvar [(2), (3), (4)].

Les courbes de diffusion concentration-pénétration du plutonium dans l'uranium sont déterminées à l'aide du microanalyseur à sonde électro-

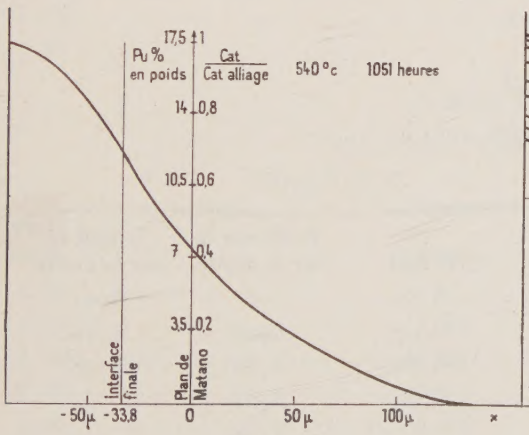

Fig. 1.

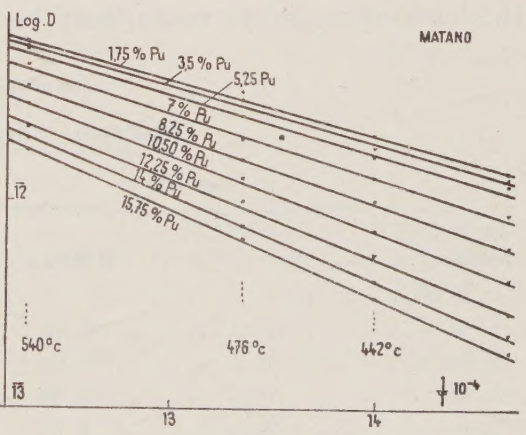

Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe concentration-pénétration obtenue au microanalyseur électronique. On remarquera que la transition domaine biphasé-domaine monophasé n'introduit pas d'incident notable sur la courbe.

Fig. 2. — Variation de Log D en fonction de 1/T pour différentes teneurs en plutonium.

nique de Castaing (*fig.* 1). Les raies utilisées sont Pu $L\alpha_1$, U $L\alpha_1$, Pu $M\beta$ et U $M\alpha_1$. Les concentrations expérimentales trouvées sont justes et complémentaires avec le spectre L ([5]). Les dosages effectués dans la zone biphasée sont réalisés par balayage linéaire du point d'impact électronique parallèlement à l'interface.

Les coefficients d'interdiffusion sont calculés par les méthodes de Matano ([6]) (pour les concentrations moyennes) et de Hall ([7]) (pour les concentrations extrêmes). Les formules utilisées sont

$$D = -\frac{1}{2t}\frac{\int_0^c x\,dc}{\frac{dc}{dx}} \quad \text{(Matano)};$$

$$D = -\frac{k\sqrt{\pi}}{4h^2}e^{u^2}(1 - erfu) + \frac{1}{4h^2} \quad \text{(Hall)};$$

avec

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2}(1 - erfu),$$

$erfu = (2/\sqrt{\pi})\int_0^u e^{-v^2}\,dv$;

$u = h(x/\sqrt{t}) + k$;

t, temps de recuit;

x, distance mesurée à partir de l'interface de Matano;

c, concentration atomique;

c_0, concentration atomique de l'alliage de départ (17,5 %);

h et k sont des constantes déterminées graphiquement, v une variable d'intégration.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux I, II, III et IV. Les deux méthodes employées se raccordent bien.

TABLEAU I.

Traitement : 540°, 1051 h.

Pu % poids.	D. 10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	-	6,32	-	6,21
1,75	5,85	6,07	6,07	6,00
3,50	5,61	5,86	5,68	5,78
5,25	5,48	5,65	5,21	-
7,00	4,55	-	4,39	-
8,75	3,61	-	3,57	-
10,50	2,93	-	2,97	-
12,25	2,28	1,91	2,37	-
14,00	2,04	1,80	2,03	1,91
15,75	1,77	1,68	1,78	1,82
17,15	-	1,55	-	1,69

TABLEAU II.

Traitement : 476° C, 1755 h.

Pu % poids.	D.10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	–	3,25	–	3,17
1,75	3,38	3,08	3,13	3,03
3,50	3,04	2,93	2,89	2,90
5,25	2,59	2,78	2,60	–
7,00	1,96	–	2,08	–
8,75	1,56	–	1,60	–
10,50	1,28	–	1,24	–
12,25	0,99	0,86	0,94	–
14,00	0,76	0,81	0,76	0,74
15,75	0,65	0,76	0,65	0,69
17,15	–	0,70	–	0,63

TABLEAU III.

Traitement : 442° C, 2 013 h.

Pu % poids.	D.10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	–	1,93	–	2,10
1,75	2,05	1,84	2,10	2,00
3,50	1,80	1,76	1,91	1,91
5,25	1,64	1,68	1,70	–
7,00	1,30	–	1,32	–
8,75	0,99	–	0,98	–
10,50	0,71	–	0,72	–
12,25	0,55	0,48	0,54	–
14,00	0,41	0,45	0,42	0,41
15,75	0,34	0,42	0,35	0,38
17,15	–	0,38	–	0,34

TABLEAU IV.

Traitement : 410° C, 1416 h.

Pu % poids.	D.10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	–	–	–	1,39
1,75	1,37	1,39	1,39	1,31
3,50	1,29	1,32	1,26	1,25
5,25	1,19	1,25	1,11	–
7,00	0,86	–	0,83	–
8,75	0,60	–	0,60	–
10,50	0,42	–	0,41	–
12,25	0,29	–	0,30	–
14,00	0,23	0,21	0,23	0,23
15,75	0,19	0,19	0,19	0,21
17,15	–	0,166	–	0,19

TABLEAU V.

Pu % poids.	Matano. D_0 (10^{-7} cm²/s).	Matano. Q (kcal/mole).	Hall. D_0 (10^{-7} cm²/s).	Hall. Q (kcal/mole).
0,35	–	–	0,17	13,7
1,75	0,14	13,4	0,18	13,9
3,50	0,15	13,7	0,19	14,0
5,25	0,18	14,1	–	–
7,00	0,28	15,2	–	–
8,75	0,44	16,3	–	–
10,50	0,88	17,9	–	–
12,25	1,18	18,8	–	–
14,00	2,00	20,0	1,29	19,3
15,75	2,57	20,6	1,63	19,8
17,15	–	–	1,83	20,1

On détecte micrographiquement et par analyse ponctuelle une diffusion intergranulaire pour les recuits effectués à basse température.

Pour différentes concentrations, le logarithme du coefficient de diffusion est linéaire en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 2). On peut alors déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence relatifs à la diffusion uranium-plutonium en fonction de la teneur en plutonium (tableau V).

Nos résultats montrent que les coefficients de diffusion chimique du système uranium-plutonium, même aux faibles concentrations en plutonium sont très supérieurs aux coefficients d'autodiffusion de l'uranium ([8]), l'énergie d'activation étant nettement plus basse (de 12 à 20 kcal/mole ou lieu de 40).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *IIe Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, Genève, A/COF 15, F 1160, 1958.

([2]) V. D. SCOTT, *Journal des matériaux nucléaires*, n° 3, 1961, p. 284.

([3]) V. D. SCOTT et G. V. T. RANZETTA, *J. Inst. Metals*, 90, 1962, p. 160.

([4]) M. DUPUY, G. MOREAU et D. CALAIS, Rapport C. E. A. n° 2.292, 1963.

([5]) M. DUPUY, G. MOREAU et D. CALAIS, *Symposium International sur la Microanalyse X appliquée aux matériaux nucléaires*, Ispra, octobre 1963.

([6]) C. MATANO, *Jap. J. Phys.*, 8, 1933, p. 109.

([7]) L. HALL, *J. Chem. Phys.*, 1953, p. 21-87.

([8]) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *Journal des matériaux nucléaires*, n° 2, 1959, p. 120.

MÉTALLURGIE. — *Étude de l'autodiffusion du plutonium en phase ε.* Note (*) de M. **Michel Dupuy**, présentée par M. Francis Perrin.

Les coefficients d'autodiffusion du plutonium en phase ε obéissent à la loi $D = 2{,}2 . 10^{-2} (cm^2 . s^{-1}) \exp [(- 18{,}5 \text{ kcal/mole})/RT]$.

On a choisi le plutonium 240 (émetteur de rayonnement X) comme traceur radioactif. Nous utilisons donc du plutonium, soit pauvre en ^{240}Pu (teneur isotopique : 1 %), soit riche en ^{240}Pu (8 %). Les spectres d'émission de ces deux plutoniums ont été étudiés par spectrographie γ à l'aide d'un

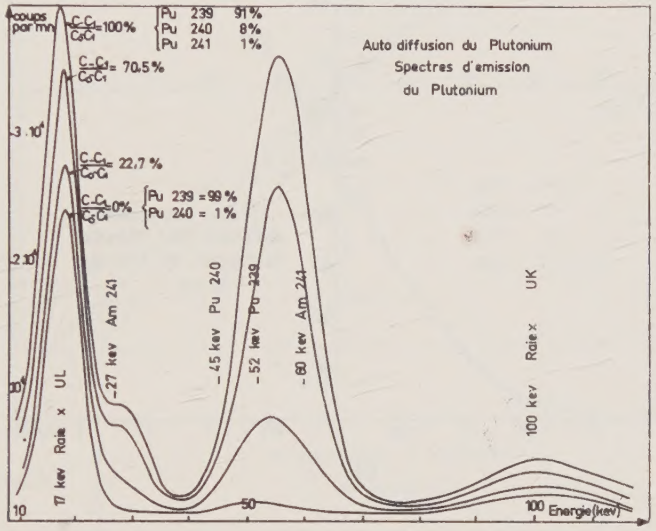

Fig. 1.

compteur à scintillations. La figure 1 montre que l'activité du plutonium riche en ^{240}Pu est double de celle du plutonium pauvre, dans la bande d'énergie de 17 keV.

Les couples de diffusion sont préparés de la manière suivante : des pastilles de 5 mm de diamètre et 3 mm de hauteur sont usinées dans les plutoniums pauvre et riche, polies mécaniquement jusqu'au diamant 0,25 μ, puis soudées par recuit en phase θ dans une presse à vis. Les traitements de diffusion sont effectués en ampoules scellées, sous pression atmosphérique d'argon, en phase ε cubique centrée. Les températures sont comprises entre 500 et 612°C et les temps de recuit entre 37,5 mn et 10 h (tableau I).

Tableau I.

	Températures (°C).			
	500.	538.	572.	612.
Durée.....	10 h	2 h	1 h	37,5 mn
$D(cm^2 . s^{-1})$.....	$1{,}2 . 10^{-7}$	$2{,}6 . 10^{-7}$	$3{,}7 . 10^{-7}$	$5{,}7 . 10^{-7}$

Les couples de diffusion sont alors abrasés avec une rectifieuse, parallèlement à l'interface de collage. Les épaisseurs enlevées sont mesurées à l'aide d'un comparateur avec une précision de 3 μ pour des passes de l'ordre de 2/10 de millimètre. Après chaque abrasion, nous déterminons le spectre d'émission de la face rectifiée et notons plus particulièrement son activité X dans la bande d'énergie de 17 keV. La teneur relative en ^{240}Pu est déterminée par la méthode de Gruzin généralisée [cas d'un

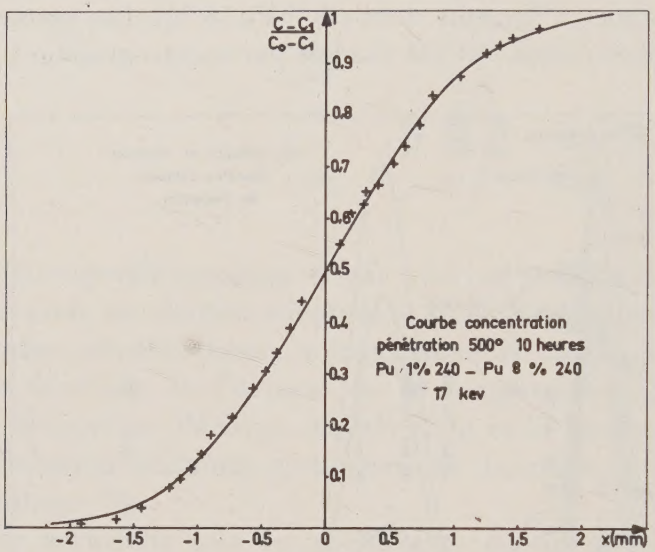

Fig. 2.

rayonnement de faible énergie (17 keV) fortement absorbé ($\mu = 1000\ cm^{-1}$)]. La concentration relative en ^{240}Pu de la surface abrasée est donc

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = k\frac{I - I_1}{I_0 - I_1} \quad [(^1), (^2)] \quad (\textit{fig. 1}),$$

avec C, concentration atomique en ^{240}Pu de la surface abrasée; I, activité de cette surface dans la bande d'énergie de 17 keV; C_0, concentration atomique en ^{240}Pu du plutonium riche en 240; I_0, activité de ce plutonium dans la bande de 17 keV; C_1, concentration atomique en ^{240}Pu du plutonium pauvre en 240; I_1, activité de ce plutonium dans la bande de 17 keV; k, coefficient de proportionnalité.

Dans tous les cas, la surface émissive est délimitée au moyen d'un diaphragme de 3 mm de diamètre disposé au centre de la face de l'échantillon afin d'éliminer l'influence de la diffusion superficielle.

Pour le calcul des coefficients de diffusion, nous avons utilisé l'équation (*fig. 2*) :

$$(1) \qquad \frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right],$$

avec

$$\operatorname{erf} U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-v^2}\, dv$$

avec x, distance de pénétration en phase ε à partir de l'interface; D, coefficient de diffusion; t, temps de recuit; v, variable d'intégration.

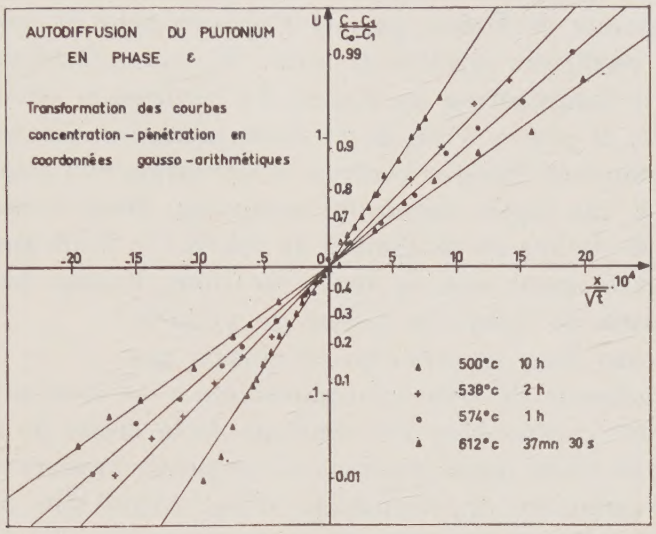

Fig. 3.

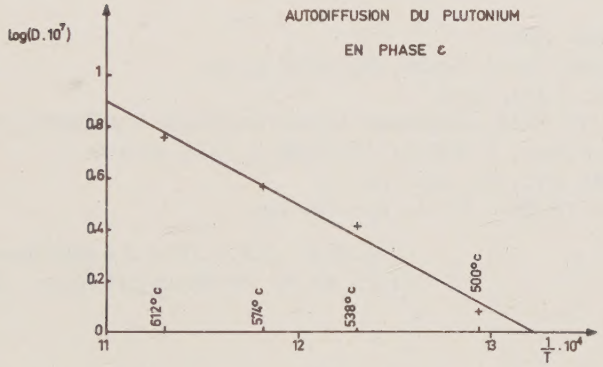

Fig. 4.

Les courbes de diffusion ont été représentées en coordonnées gausso-arithmétiques $[(C - C_1)/(C_0 - C_1)$ en fonction de $x/\sqrt{t}]$. Nous avons obtenu un faisceau de droites (*fig.* 3), ce qui justifie l'emploi de la formule (1).

Dans le tableau I, nous avons porté les valeurs des coefficients de diffusion correspondant à nos expériences. La figure 4 représente la variation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous en déduisons l'énergie d'activation Q (18 500 cal/atm.g) et le facteur de fréquence $D_0(2{,}2 \cdot 10^{-2} cm^2 . s^{-1})$.

L'énergie d'activation est faible. Cela ne peut pas être imputé à la diffusion intergranulaire car nos traitements sont effectués près de la température de fusion du plutonium (640°C).

La valeur de l'énergie d'activation pour l'autodiffusion du plutonium ε est en désaccord profond avec la loi empirique de Kidson ([3]) comme pour l'uranium γ, le titane β et le zirconium β. Gibbs ([4]) a proposé une autre règle empirique qui, tenant compte non seulement de Q mais aussi de D_0 et de ν_D, fréquence de Debye, permet d'obtenir pour les métaux cubiques centrés une meilleure corrélation entre les caractéristiques de l'autodiffusion et la température de fusion. Le plutonium obéit mal à cette nouvelle règle. Il peut y avoir à cet écart plusieurs raisons : la présence d'impuretés pourrait abaisser l'énergie d'activation et l'américium donner donner lieu à une légère erreur de comptage. Nous avons adopté une température de Debye du plutonium de 100°K ([5]). Pour que nos résultats concordent exactement avec la droite de Gibbs, il nous faudrait prendre une température de Debye de l'ordre de 2 000°K !

Nous pouvons donc supposer en conclusion que :

— la température de Debye du plutonium ε est anormalement élevée, ce qui tendrait à rapprocher nos résultats de la droite de Gibbs;

— la règle de Gibbs, médiocrement suivie par le chrome et le molybdène, n'est qu'une première approximation d'une corrélation plus complexe. En particulier, elle repose sur un mécanisme unique d'autodiffusion par monolacunes dans les métaux cubiques centrés, ce qui reste à démontrer.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk.*, 86, 1952, p. 28.

([2]) G. Seibel, *Thèse*, Paris, 1963.

([3]) G. V. Kidson et R. Ross, *Conférence internationale sur l'utilisation des radioisotopes dans la Recherche scientifique*, U.N.E.S.C.O./NS/RIC, 1957, p. 216.

([4]) G. B. Gibbs, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 673.

([5]) F. A. Lindemann, *Physik. Z.* 14, 1910, p. 609.

(*C.E.A., C.E.N./F.A.R.*, Bâtiment 19, *SMPu*, B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)